

12

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 599 593**

②1 N° d'enregistrement national :

**86 08428**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : A 01 N 47/22, 25/02.

⑫

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 6 juin 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 50 du 11 décembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

Demande de brevet résultant de la transformation de la de-  
mande de 2<sup>e</sup> certificat d'addition à la demande de brevet  
n° 85 08589, déposée le 4 juin 1985 (art. 88 du décret n° 79-  
822 du 19 septembre 1979).

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC AGROCHIMIE. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Albert Bertrand.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Charles Brachotte.

⑤4 Compositions herbicides liquides stabilisées à base de m-bis-carbamates et leur utilisation.

⑤7 Compositions herbicides liquides homogènes contenant  
un biscarbamate de formule :



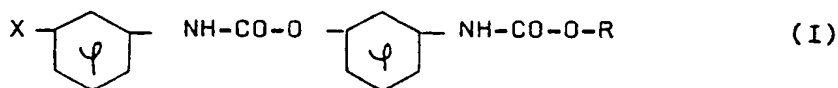
dans laquelle X représente l'atome d'hydrogène ou un radical  
alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R représente  
un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone,  
caractérisées en ce qu'elles contiennent :

- 5 à 500 g/l de matière active de formule I, de préfé-  
rence de 100 à 250 g/l;
- 100 à 700 g/l de phosphate de tributyle;
- 50 à 300 g/l d'un solvant organique miscible à l'eau et  
ayant une bonne aptitude solubilisante vis-à-vis du carbamate  
de formule I;
- 50 à 300 g/l d'agent(s) tensioactif(s) non ionique.

FR 2 599 593 - A1

La présente invention a pour objet des compositions herbicides liquides stabilisées, à base de m-bis-carbamates. Elle concerne plus particulièrement des compositions sous la forme de solutions concentrées émulsionnables.

Par m-bis-carbamates, on entend les herbicides répondant à la formule (I) ci-après :



dans laquelle X représente l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R représente un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone.

Des exemples représentatifs d'herbicides de cette classe sont :

- le phenmedipham : nom commun du composé de formule (I) pour lequel X et R représentent le radical méthyle.
- le desmedipham : nom commun du composé de formule (I) pour lequel X représente un atome d'hydrogène et R le radical éthyle.

Ces composés sont en général disponibles sous la forme de compositions liquides, que l'on dilue par de l'eau, avant emploi, de manière à obtenir des bouillies contenant la matière active à la concentration nécessaire.

On a déjà proposé de nombreux types de formulation du phenmedipham. L'une des formulations les plus courantes est un concentré émulsionnable utilisant l'isophorone comme solvant selon le brevet français 1 536 108 et un stabilisant de type acide selon le brevet français 2 028 876, ainsi qu'un agent tensioactif.

L'inconvénient de ces concentrés est lié à la présence d'isophorone qui comporte des désavantages notamment en raison de sa toxicité et de problèmes d'odeurs

et également en raison du fait que ces concentrés ont une forte tendance à donner naissance à des dépôts de cristaux lors de la dilution à l'eau.

De plus les concentrés à base d'isophorone ne peuvent pas avoir une concentration très élevée en phenmedipham.

On a aussi proposé des formulations stabilisées tant au point de vue physique que chimique (brevets français 2 462 101 et 2 530 122) comprenant du diméthylformamide ou du diméthylacétamide et un tensioactif tel qu'un phosphate d'alkylphénolpolyéthoxylé. Ces compositions sont présentées comme assurant la stabilité chimique de la matière active et la stabilité physique au stockage à l'état concentré.

On rappelle que la formation de microcristaux (cristaux de taille supérieure ou égale à 40 microns) lors de la dilution à l'eau est nuisible, notamment en ce qu'elle tend à boucher les appareils de pulvérisation de bouillies utilisés par les agriculteurs ; elle peut aussi être nuisible à l'activité herbicide.

La présente a pour but de fournir des compositions stables à tout point de vue, y compris lors du stockage à l'état concentré que lors de la dilution à l'eau.

Un autre but de l'invention est de fournir des compositions à activité améliorée, c'est-à-dire conduisant à de bons résultats herbicides tout en mettant en oeuvre des doses réduites de matière active.

Un autre but de l'invention est de permettre d'accéder à des concentrés à haute teneur en phenmedipham.

Ces compositions sont des compositions liquides homogènes, caractérisées en ce qu'elles contiennent :

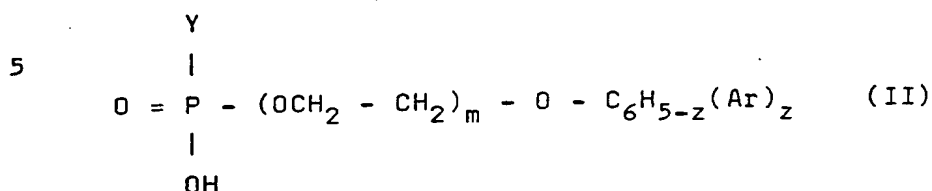
- 5 à 500 g/l de matière active de formule (I), de préférence de 100 à 250 g/l ; la matière active est de préférence le phenmedipham ;
- 100 à 700 g/l de phosphate de tributyle ;

- 5       - 50 à 300 g/l d'un solvant organique miscible à l'eau et ayant une bonne aptitude solubilisante vis-à-vis du carbamate de formule (I) ; comme solvant utilisable on peut citer le diméthylformamide, la cyclohexanone, le diméthylsulfoxyde, l'acétophénone, mais de préférence on utilise la N-méthylpyrrolidone ;
- 10       - 50 à 300 g/l d'agent(s) tensioactif(s) non ionique ; cet agent tensioactif a généralement des propriétés émulsionnantes (ou émulsifiantes) ; on peut éventuellement lui ajouter d'autres tensioactifs notamment des agents tensioactifs adjuvants émulsionnants anioniques ne représentant pas plus de 50% de l'ensemble de l'agent tensioactif non ionique.

15       Dans tout ce qui précède les grammes par litre (g/l) désignent des grammes de la matière considérée par litre de la composition liquide selon l'invention dont elle fait partie. Sur un plan pratique, les compositions selon l'invention sont des solutions homogènes au moins à température ambiante (20°C).

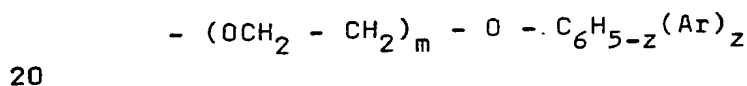
20       Parmi les agents tensioactifs non ioniques utilisables dans l'invention, on peut citer les polyéthers et notamment les alkylphénols ou polyalkylphénols ou polyaryalkylphénols polyéthoxylés et/ou polyoxypropylés (notamment les dérivés à groupe alkyle ayant de 8 à 12 atomes de carbone), les alcools (notamment C<sub>6</sub> à C<sub>20</sub> et plus spécialement oléique et cétylique) aliphatiques 25       polyéthoxylés et/ou polyoxypropylés, les esters d'acides gras (notamment C<sub>6</sub> à C<sub>20</sub>) polyéthoxylés et/ou polyoxypropylés, les esters polyéthoxylés et/ou polyoxypropylés d'anhydrosorbitol (= sorbitan), les 30       polyoxypropylèneglycols, les polyoxypropylèneglycols polyéthoxylés, les copolymères d'oxyde d'alkylène et les esters de ces polyéthers. Dans la plupart de ces produits les chaînes polyéthoxylées ou polyalkylènes comportent généralement de 2 à 30 groupes éthoxy ou oxyalkylène.

Comme agent tensioactif anionique à caractère d'adjuvant émulsionnant on peut citer les phosphates de (mono-phényl-1 éthyl)-phénol polyéthoxylé de formule (II) :



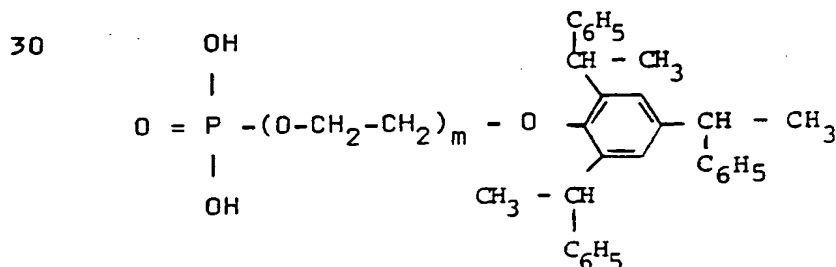
dans laquelle :

- 10 m est un nombre entier compris entre 1 et 80,  
 Ar représente un radical phényl-1 éthyle, comprenant  
 avantageusement de 8 à 16 atomes de carbone, lui-même  
 éventuellement substitué,  
 z est un nombre entier égal à 1, 2 ou 3,  
 15 Y représente le radical OH ou le groupe :



dans lequel m, Ar et z sont définis comme précédemment.

25 De préférence cet agent tensioactif est le monoester ou le diester formé par l'acide phosphorique avec le bis ou le tris(monophényl-1 éthyl)- phénol polyéthoxylé. Le monoester de tris(monophényléthyl)phénol polyéthoxylé a pour formule :



Comme autre agent tensioactif anionique (adjuvant émulsionnant), on peut encore citer les sels de monoesters aliphatiques de l'acide sulfurique par exemple le laurylsulfate de sodium, les sels d'acides aromatiques sulfonés tels que le dodecylbenzène sulfonate de calcium ou de sodium, les alkyl arylsulfonates de calcium.

D'autres agents tensioactifs usuels, anioniques ou non ioniques peuvent être utilisés sans sortir du cadre de l'invention.

Les quantités d'agents tensioactifs peuvent varier dans des limites très larges.

Les compositions selon l'invention sont préparées sous la forme de solutions concentrées émulsionnables. Il suffit ensuite de les diluer par une quantité déterminée d'eau pour obtenir des bouillies prêtes à l'emploi.

En plus des constituants mentionnés plus haut, les compositions selon l'invention peuvent éventuellement contenir divers autres ingrédients ou additifs, usuels dans le domaine de la formulation des produits agricoles, notamment d'autres solvants, d'autres agents tensioactifs, des agents de pénétration, des inhibiteurs de corrosion, des adhésifs etc...

La présente invention concerne également un procédé de traitement herbicide, notamment des cultures de betteraves et spécialement de cultures de betteraves à sucre, qui consiste à traiter en post-émergence un champ planté d'une culture de betteraves avec une quantité efficace d'une composition selon l'invention diluée à l'eau de manière à constituer une bouillie. Selon ce procédé de traitement la bouillie mise en oeuvre contient généralement 1 à 10 g de matière active par litre de bouillie appliquée (diluée à l'eau), de préférence 1,1 à 6 g/l. Selon ce même procédé de traitement herbicide selon l'invention, on

applique généralement 120 à 2000 g/ha de matière active de formule (I) de préférence 250 à 1000 g/ha.

Les exemples donnés à titre non limitatif, illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en oeuvre :

#### Exemples :

On prépare des compositions liquides sous la forme de solutions concentrées émulsionnables ayant les compositions suivantes en grammes par litre de solution (chacune des compositions ci-après a un volume d'un litre) :

#### Composition n° 1 :

|    |   |       |
|----|---|-------|
|    | Phenmédipham  | 160 g |
|    | Phosphate de tributyle  | 375 g |
| 15 | N-méthylpyrrolidone   | 100 g |
|    | cyclohexanone   | 200 g |
|    | tris(phényl-1 éthyl)phénol poly-éthoxylé (16-18 motifs par mole de phénol) phosphaté (monoester ayant deux fonctions acides restant libres) | 20 g  |
| 20 | Nonylphénol copolycondensé avec de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène (en proportions respectives 3/1 ; 42 motifs oxyalkylène)   | 130 g |
| 25 | Dodécyl benzène sulfonate de calcium  | 45 g  |

#### Composition n° 2 :

|    |   |       |
|----|---|-------|
|    | Phenmédipham  | 200 g |
|    | Phosphate de tributyle  | 530 g |
|    | N-méthylpyrrolidone   | 100 g |
| 30 | tris(phényl-1 éthyl)phénol poly-éthoxylé phosphaté (semblable à celui de la composition n° 1) | 20 g  |
|    | Nonylphénol copolycondensé semblable à celui de la composition n° 1                           | 130 g |
| 35 | Dodécyl benzène sulfonate de calcium  | 45 g  |

Composition n° 3 :

|    |   |       |
|----|---|-------|
|    | Phenmédipham  | 200 g |
|    | Phosphate de tributyle  | 580 g |
|    | N-méthylpyrrolidone   | 50 g  |
| 5  | tris(phényl-1 éthyl)phénol poly-éthoxylé                            |       |
|    | phosphaté (semblable à celui de la composition n° 1)                | 20 g  |
| 10 | Nonylphénol copolycondensé semblable à celui de la composition n° 1 | 130 g |
|    | Dodécyl benzène sulfonate de calcium                                | 45 g  |

Composition n° 4 :

|    |   |       |
|----|---|-------|
|    | Phenmédipham  | 225 g |
| 15 | Phosphate de tributyle  | 550 g |
|    | N-méthylpyrrolidone   | 100 g |
|    | tris(phényl-1 éthyl)phénol poly-éthoxylé phosphaté (semblable à celui de la composition n° 1) | 20 g  |
| 20 | Nonylphénol copolycondensé semblable à celui de la composition n° 1                           | 130 g |
|    | Dodécyl benzène sulfonate de calcium  | 45 g  |

Composition n° 5 :

|    |   |       |
|----|---|-------|
|    | Phenmédipham  | 160 g |
| 25 | Phosphate de tributyle  | 395 g |
|    | N-méthylpyrrolidone   | 100 g |
|    | Cyclohexanone   | 200 g |
|    | Nonylphénol copolycondensé semblable à celui de la composition n° 1 | 130 g |
| 30 | Dodécyl benzène sulfonate de calcium                                | 45 g  |

A titre de composition n° 6 on utilise le concentré émulsionnable à base d'isophorone commercialisé sous le nom de Bétanal et contenant 157 g/l de phenmédipham. Ce concentré est conforme aux brevets français 1 536 108 et 2 028 876.



Stabilité au stockage

Ces 6 compositions sont maintenues 7 jours à -5°C sans qu'on n'observe aucune formation de précipité ou cristaux. Aucune dégradation chimique n'a été observée après 1 mois à 50°C.

Stabilité à la dilution à l'eau

On réalise un test pour apprécier l'aptitude des compositions à la formation de cristaux par dilution dans l'eau, étant entendu que la formation de cristaux de taille supérieure à 40 microns est considérée comme nuisible.

Dans 980 ml d'eau, on ajoute en 40 secondes et sous agitation (pour homogénéiser), 20 ml de composition à tester. On amorce la formation d'un précipité par addition de 300 mg de phenmedipham solide. Au bout de 24 h, on filtre avec un tamis ayant une ouverture de mailles de 40 microns. On lave le précipité pendant 1 minute à l'aide d'un jet d'eau. Le précipité est récupéré, séché, puis pesé.

Le test tel que décrit ci-dessus est utilisé pour le contrôle de bouillies obtenues par dilution à l'eau des compositions n° 1 à 6. On a effectué les tests sur des bouillies obtenues en diluant ces compositions d'une part jusqu'à obtenir une bouillie contenant 2,5 g/l de phenmedipham et d'autre part jusqu'à obtenir une bouillie contenant 1,5 g/l de phenmedipham. De telles dilutions sont approximativement de l'ordre de grandeur des dilutions des bouillies que les agriculteurs appliquent sur les cultures dans les traitements herbicides ; tandis que les compositions concentrées sont celles stockées et manipulées avant dilution pour obtenir une bouillie.

On indique ci-après le pourcentage en poids de phenmédiapham ayant donné naissance à des microcristaux de taille supérieure à 40 microns.

| Composition | Pourcentage de phenmédipham |                  |
|-------------|-----------------------------|------------------|
|             | ayant microcristallisé      |                  |
| No.         | dilution jusqu'à            | dilution jusqu'à |
|             | 1,5 g/l                     | 2,5 g/l          |
| 1           | 6                           | 4                |
| 2           | 0                           | 0                |
| 3           | 0,5                         | 0,5              |
| 4           | 1,5                         | 1                |
| 5           | 3                           | 2                |
| 6           | 50                          | 16               |

La composition n° 6 est très inférieure aux compositions selon l'invention.

#### Activité herbicide

On a appliqué la composition n° 1 diluée dans l'eau à deux cultures de betterave infestée de diverses mauvaises herbes. On a effectué une comparaison avec la composition n° 6 et on a mesuré le pourcentage de destruction.

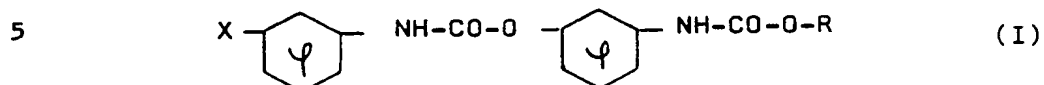
Les résultats suivants ont été obtenus :

| Compo-<br>sition | Dose<br>de ma-<br>tière<br>active<br>en g/ha | Pourcentage de destruction par<br>rapport à un témoin non traité |                        |  |                        |
|------------------|--|--|------------------------|--|------------------------|
|                  |  | effet sur la<br>betterave  |                        | effet global sur<br>les mauvaises herbes |                        |
|                  |  | 1 <sup>o</sup> culture   | 2 <sup>o</sup> culture | 1 <sup>o</sup> culture                   | 2 <sup>o</sup> culture |
| 6                | 1000   | 0  | 5                      | 70                                       | 50                     |
| 1                | 750  | 0  | 5                      | 70                                       | 50                     |
| 6                | 500  | 0  | 0                      | 70                                       | 40                     |
| 1                | 375  | 1  | 3                      | 70                                       | 40                     |

On constate que la composition selon l'invention a une excellente activité herbicide et permet même de réduire la dose de matière active d'environ 25 % par rapport aux doses du produit connu commercialisé et spécialement par rapport à la dose normale homologuée par les services nationaux compétents de l'Agriculture. La sélectivité (non destruction de la culture) est parfaitement satisfaisante.

REVENDICATIONS

- 1) Compositions herbicides liquides homogènes contenant un biscarbamate de formule :



- dans laquelle X représente l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone et R représente un radical alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone,
- 10 caractérisées en ce qu'elles contiennent :
- 5 à 500 g/l de matière active de formule (I), de préférence de 100 à 250 g/l ;
  - 15 - 100 à 700 g/l de phosphate de tributyle ;
  - 50 à 300 g/l d'un solvant organique miscible à l'eau et ayant une bonne aptitude solubilisante vis-à-vis du carbamate de formule (I) ;
  - 50 à 300 g/l d'agent(s) tensioactif(s) non ionique.
- 20 2) Compositions selon la revendication 1), caractérisées en ce que le biscarbamate est le phenmedipham.
- 3) Compositions selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisées en ce que le solvant organique est la N-méthylpyrrolidone.
- 25 4) Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre un agent tensioactif anionique ne représentant pas plus de 50 % en poids de l'ensemble de l'agent tensioactif non ionique.
- 30 5) Procédé de traitement herbicide, caractérisé en ce qu'on applique à un champ comportant une culture de betteraves une quantité efficace d'une bouillie obtenue par dilution à l'eau d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4.

- 6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on applique une composition contenant 1 à 10 g/l de biscarbamate de formule (I), de préférence 1,1 à 6 g/l, sous forme de composition diluée à l'eau.
- 5 7) Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce qu'on applique 120 à 2000 g/ha de biscarbamate de formule (I), de préférence 250 à 1000 g/ha.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**